

51

Int. Cl.:

C 09 d, 3/72

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

22 g, 3/72

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 105 777

Aktenzeichen: P 21 05 777.2

Anmeldetag: 8. Februar 1971

Offenlegungstag: 24. August 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Pulverförmige Überzugsmasse

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Veba-Chemie AG, 4660 Gelsenkirchen-Buer

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Schmitt, Karl, Dr. rer. nat., 4690 Herne;  
Disteldorf, Josef, Dipl.-Chem. Dr.;  
Schmitt, Felix, Dipl.-Chem. Dr.; 4680 Wanne-Eickel

56

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt  
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:  
DT-OS 1 469 467

DT 2105777

2105777

Gelsenkirchen-Buer, den 5. Februar 1971

Veba-Chemie Aktiengesellschaft  
Gelsenkirchen-Buer

---

Pulverförmige Ueberzugsmasse

---

Gegenstand der Erfindung sind pulverförmige Ueberzugsmassen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Ueberzügen, die nach dem Einbrennen Polyurethane ergeben.

Seit geraumer Zeit ist bei der industriellen Lackierung der Trend zu beobachten, von lösungsmittelhaltigen Systemen auf Pulver umzustellen. Die mannigfachen Vorteile begründen sich einerseits aus der Abwesenheit der Lösungsmittel und den damit verbundenen Vorteilen, wie keine gesundheitsschädlichen Dämpfe und Gase und keine Gefährdung durch Explosionen und Feuer und andererseits aus der optimaleren Ausnutzung des Lackbindemittels. Begünstigt wird diese Entwicklung durch das Aufkommen neuer Beschichtungsverfahren. Zu dem vermutlich ersten Pulverbeschichtungsverfahren, dem Wirbelsinterverfahren, ist das Sprühverfahren, die elektrostatische Pulverbeschichtung und als Kombination des Wirbelbettverfahrens mit der letztgenannten Beschichtungsmöglichkeit das elektrostatische Fluidbettverfahren hinzugekommen.

Anfangs wurden pulverisierte thermoplastische Kunststoffe, wie Polyäthylen, Polyvinylchlorid und Polyamide eingesetzt. Heute nehmen neben den genannten Beschichtungsmaterialien Epoxidharzpulver als Aktivharze einen größeren Raum ein. Handelsübliche Epoxidharzpulver weisen jedoch mangelnde Elastizität und mangelnde Witterungsbeständigkeit auf. Diese Nachteile können durch den Einsatz von Polyurethanlacksystemen behoben werden.

Bekanntlich sind Polyurethanüberzüge universell anwendbar, da sie sich durch gute mechanische Daten, Chemikalienresistenz, sehr gute Abriebeigenschaften und gutes Bewitterungsverhalten auszeichnen. Pulverförmige Massen dieser Art sind jedoch noch nicht bekannt.

Es wurde nun gefunden, dass man Polyurethanüberzüge mit den bekannten Vorteilen der Polyurethane auch durch Pulverbeschichtung erhalten kann, wenn man eine pulverförmige Ueberzugsmasse mit einer Korngrösse von  $< 0,25$  mm, vorzugsweise  $0,02 - 0,06$  mm, verwendet, die aus mit  $\epsilon$ -Caprolactam blockierten, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und aus unter  $40^\circ\text{C}$  festen und bei  $150 - 180^\circ\text{C}$  gutverlaufenden und niedrigviskose schmelzenbildenden, hydroxylgruppenhaltigen Polyestern auf der Basis von überwiegend aromatischen Polycarbonsäuren bestehen, die zugleich Lackzusatzmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten können.

Die blockierten Isocyanate und Polyester werden vorzugsweise in stöchiometrischen Mengen verwendet, d. h. pro Mol Isocyanatgruppe 1 Mol Hydroxylgruppe. Die Reaktanden können jedoch auch im Ueberschuss oder Unterschuss eingesetzt werden. Durch entsprechende Auswahl der Verhältnisse der Komponenten lassen sich die mechanischen Eigenschaften der Ueberzüge in weiten Grenzen variieren.

Die blockierten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanate können sowohl in der Schmelze als auch in der Lösung durch Addition des Blockierungsmittels an das Isocyanat unterhalb der Aufspalttemperatur hergestellt werden. Das Blockierungsmittel wird in der stöchiometrischen Menge oder im geringen Ueberschuss eingesetzt. Die Addition verläuft exotherm. Es ist jedoch erforderlich nach dem Abklingen des exothermen Peaks noch eine gewisse Zeit das Reaktionsmedium auf erhöhter Temperatur zu halten, um die Reaktion bis zu einem Umsatz von 99 % fortzuführen. Durch den Einsatz von Katalysatoren kann

die Addition zu dem blockierten Isocyanat bei stöchiometrischen Substanzmengen bis zu Umsätzen von 99,5 % gesteigert werden. Die Verkappung der Isocyanatgruppen sollte vorteilhafterweise zu ca. 99 % erfolgt sein, da es andernfalls bei der späteren Homogenisierung des gesamten Lackbindemittels zu Vernetzungen und damit zu schwer oder nicht mehr aufschmelzbaren Anteilen kommen kann, die die Ausbildung einer einwandfreien Lackoberfläche beim Einbrennprozess verhindern.

Bezüglich der Konsistenz, des Schmelzpunktes sowie der Schmelzviskosität gelten die später bei den Polyestern genannten Anforderungen.

Diese Addition kann durch Katalysatoren vom Typus der tertiären Amine beschleunigt werden, z. B. Triisobutylamin, Triäthylen-diamin u. ä.

Zur Blockierung und Verwendung im Sinne der vorliegenden Erfindung eignen sich aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate. Als besonders geeignet hat sich das 3-Isocyanato-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat erwiesen, welches auch als Isophorondiisocyanat bezeichnet wird. Als weiteres besonders geeignetes Polyisocyanat ist das 1,6-Hexamethylendiisocyanat zu nennen. Auch geeignet sind die Umsetzungsprodukte von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten mit Polyolen, wobei Polyisocyanat und Polyol in solchen Mengenverhältnissen eingesetzt werden, dass das entstehende Produkt mindestens 2 Isocyanatgruppen enthält. Geeignete Polyole werden weiter unten bei der Beschreibung der geeigneten Polyester genannt.

Die erfindungsgemäss eingesetzten unterhalb 40 °C festen und bei 150 - 180 °C gutverlaufenden und niedrigviskosen schmelzenbildenden, hydroxylgruppenhaltigen Polyester basieren überwiegend auf aromatischen Polycarbonsäuren. Die aromatischen Polycarbonsäuren können auch teilweise durch aliphatische und/oder cycloaliphatische ersetzt sein.

Geeignete aromatische bzw. aliphatische und cyclonaliphatische Polycarbonsäuren sind, wobei die aromatischen ein- oder mehrkernig sein können, z. B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure, Methylterephthalsäure, 2,5- und 2,6-Dimethylterephthalsäure, Chlorterephthalsäure, 2,5-Dichlorterephthalsäure, Fluorterephthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Naphthalindicarbonsäure, insbesondere die 1,4-, 1,5-, 2,6- und 2,7-Isomeren, Phenylendiessigsäure, 4-Carboxyphenoxyessigsäure, m- und p-Terphenyl-4,4"-dicarbonsäure, Dodecahydrodiphensäure, Hexahydroterephthalsäure, 4,4'-Diphensäure, 2,2'- und 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphensäure, 2,2'-Dibrom-4,4'-diphensäure, Bis-(4-carboxyphenyl)-methan, 1,1- und 1,2-Bis-(4-carboxyphenyl)-äthan, 2,2-Bis-(4-carboxyphenyl)-propan, 1,2-Bis-(4-carboxyphenoxy)-äthan, Bis-4-carboxyphenyläther, Bis-4-carboxyphenylsulfid, Bis-4-carboxyphenylketon, Bis-4-carboxyphenylsulfoxid, Bis-4-carboxyphenylsulfon, 2,8-Dibenzofurandicarbonsäure, 4,4'-Stilbendicarbonsäure und Octadecahydro-m-terphenyl-4,4"-dicarbonsäure u. a. Es können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen verwendet werden.

Zur Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Polyester werden als Alkoholkomponente bevorzugt Diöle verwendet. Die teilweise Mitverwendung von anderen Polyolen, z. B. Triolen ist möglich, Beispiele für geeignete Verbindungen sind: Äthylenglykol, Propylenglykol, wie 1,2- und 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3), Butandiole, wie Butandiol-(1,4), Hexandiole, z. B. Hexandiol-(1,6), 2,2,4-Trimethylhexandiol-(1,6), 2,4,4-Trimethylhexandiol-(1,6), Heptandiol-(1,7), Octaden-9,10-diol-(1,12), Thiodiglykol, Octadecandiol-(1,18), 2,4-Dimethyl-2-propylheptandiol-(1,3) Buten- oder Butindiol-(1,4), Diäthylglykol, Triäthylglykol, Trans-1,4-cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandiole, Glycerin, Hexantriol-(1,2,6), 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,1,1-Trimethyloläthan u. a. Es können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen verwendet werden.

Bei der Herstellung der Polyester wird das Polyol in solchen Mengen eingesetzt, dass auf 1 Carboxylgruppenäquivalent mehr als 1 OH-Gruppenäquivalent kommen.

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyester können in bekannter und üblicher Weise hergestellt werden. Dazu bieten sich insbesondere die beiden nachstehenden Verfahren an.

Im ersten Fall geht man von mineralsäurefreier Terephthalsäure aus, die gegebenenfalls durch Umkristallisation zu reinigen ist. Das Verhältnis der Äquivalente von Säuren zu Alkohol richtet sich naturgemäss nach der gewünschten Molekülgrösse und nach der zu erstellenden OH-Zahl. Die Reaktionskomponenten werden nach Zugabe von 0,005 - 0,5 Gew.-% - vorzugsweise 0,05 - 0,2 Gew.-% - eines Katalysators, z. B. Zinnverbindungen, wie Di-n-butylzinnoxid, Di-n-butylzinndiester u. a., oder Titanester, insbesondere Tetraisopropyltitanat, in einer geeigneten Apparatur unter Durchleiten eines Inertgases, z. B. Stickstoff, erhitzt. Bei ca. 180 °C kommt es zur ersten Wasserabspaltung. Das Wasser wird destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Innerhalb von mehreren Stunden wird die Reaktionstemperatur bis auf 240 °C erhöht. Das Reaktionsmedium bleibt bis kurz vor Ende der vollständigen Veresterung inhomogen. Nach ca. 24 h ist die Reaktion abgeschlossen.

Bei dem zweiten Verfahren geht man von Terephthalsäuredimethylester aus und estert unter Durchleiten eines Inertgases, z. B. Stickstoff, mit den gewünschten Alkoholkomponenten um. Als Umesterungskatalysatoren können wieder Titanester, Dialkylzinnester oder Di-n-butylzinnoxid in Konzentrationen von 0,005 - 0,5 Gew.-% eingesetzt werden. Nach dem Erreichen von ca. 120 °C kommt es zur ersten Methanolabspaltung. Innerhalb von mehreren Stunden wird die Temperatur auf 220 - 230 °C gesteigert. Je nach gewähltem Ansatz ist die Umesterung nach 2 - 24 h abgeschlossen.

Zur Vermeidung des Verklebens bei längerer Lagerzeit können die pulverförmigen Ueberzugsmassen einer Puderung mit geeigneten Mitteln unterworfen werden. Voraussetzung für die Eignung eines Mittels zur Puderung der erfindungsgemässen Ueberzugsmassen ist die chemische Inaktivität gegen die Komponenten der Ueberzugsmassen. Geeignete Puderungsmittel sind beispielsweise Talkum oder feinverteilte Kieselsäure, die auch organische Reste enthalten kann, wie sie beispielsweise durch Hydrolyse von Methyltrichlor-silan entsteht. Ebenfalls geeignet sind feindisperses Kalziumphosphat und Aluminiumsulfat, wie es bei der Zersetzung von höheren Aluminiumalkoholaten anfällt.

Als Verlauf- und Glanzverbesserer kommen z. B. Polyvinylbutyrale, Mischpolymerisate aus n-Butylacrylat und Vinylisobutyläther, Keton-Aldehyd-Kondensationsharze, feste Siliconharze oder auch Gemische von Zink-Seifen von Fettsäuren und aromatischen Carbonsäuren in Betracht.

Als Hitzestabilisatoren und Antioxydantien haben sich handelsübliche hochmolekulare, sterisch-gehinderte, mehrwertige Phenole bewährt. Es können jedoch auch andere Verwendung finden.

Die Menge der eingesetzten Zusätze richtet sich nach dem Einzelfall und den angestrebten Eigenschaften. Eine allgemeine Aussage kann darüber nicht gemacht werden.

Das feste Polyesterharz, das blockierte Isocyanat, die beschriebenen Lackadditive und gegebenenfalls das gewünschte Pigment bzw. der Farbstoff werden in einem Extruder oder in einer beheizbaren Lackmühle oder auch in Intensivmischern bei 100 °C - 150 °C - jedenfalls unterhalb der Aufspalttemperatur des blockierten Isocyanates - in der Schmelze zu einem homogenen Material vermischt. Der erstarrte Feststoff wird dann in einer handelsüblichen Mühle bis zu einer Korngrösse < 0,08 mm gemahlen und in einer Siebmaschine, falls erforderlich, von gröberen Anteilen getrennt.

Das Auftragen der pulverförmigen Massen kann nach den genannten Verfahren auf die zu überziehenden und gereinigten Formteile erfolgen. Die beschichteten Materialteile werden anschliessend im Einbrennofen Temperaturen ausgesetzt, die oberhalb der Aufspalttemperatur des blockierten Polyisocyanates liegen, jedoch unterhalb 280 °C. Das unter diesen Bedingungen freiwerdende Isocyanat reagiert mit den Hydroxylgruppen des Polyesters unter Ausbildung eines Polyurethanlackes. Das Blockierungsmittel verdampft zum Teil, ein anderer Teil wird in den sich bildenden Lackfilm eingebaut.

Bei Verwendung der erfindungsgemässen Ueberzugsmassen werden hochwertige, farblose Ueberzüge erhalten, die sich durch besondere Lichtbeständigkeit auszeichnen.



Die erfindungsgemässen Systeme und die Herstellung der reaktiven Komponenten werden in den folgenden Beispielen beschrieben.

Beispiel 1:

a. Isocyanatkomponente

Als Isocyanatkomponente wurde das beiderseitig mit  $\epsilon$ -Caprolactam blockierte 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (kurz: Isophorondiisocyanat) eingesetzt, welches wie folgt hergestellt wurde:

3 Mol (667 g) Isophorondiisocyanat (IPDI) und 6 Mol (678 g)  $\epsilon$ -Caprolactam wurden in einem Kolben unter Rühren langsam auf ca. 100 °C erwärmt. Durch die eintretende exotherme Addition stieg dabei die Temperatur vorübergehend auf ca. 140 °C an. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch 2 - 3 h zwischen 100 und 120 °C gehalten.

Das Produkt besass die folgenden chemischen und physikalischen Werte:

Molgewicht	: ca. 440 g/Mol
Gehalt an freiem Isocyanat	: < 0,4 % NCO
Gehalt an blockiertem Isocyanat:	18,5 % NCO
Aufspalttemperatur	: ca. 175 °C
Schmelzpunkt	: 53 - 55 °C

b. Polyesterkomponente

Der in diesem Beispiel benutzte Polyester bestand aus Terephthalsäure, Trimethylolpropan und dem 1 : 1-Isomerengemisch des 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethylhexandiol-(1,6), und wurde wie folgt hergestellt.

3 Mol (584 g) Terephthalsäure-dimethylester, 1,75 Mol (280 g) Trimethylhexandiol-(1,6), 1,75 Mol (234 g) Trimethylolpropan und 0,3 g Tetraisopropyltitanat wurden innerhalb von 8 Stunden auf 230 °C erhitzt. Bei 120 °C setzte die Methanolabspaltung ein. Nach dem Erreichen von 230 °C wurde der Ansatz

209835/0951

nach ca. 10 Stunden bei dieser Temperatur zur Vervollständigung der Umesterung gehalten.

Der bei Raumtemperatur feste Polyester besass folgende chemischen und physikalischen Daten:

OH-Zahl : 160 mg KOH/g  
Säurezahl :  $< 1$  mg KOH/g  
Erweichungsintervall: 50 - 56 °C  
Molgewicht : 1 400

c. Klarlack

100 g des beschriebenen Polyesters und 66 g des mit  $\epsilon$ -Caprolactam verkappten Isophorondiisocyanates wurden in der Schmelze bei Temperaturen zwischen 120 und 140 °C mit Hilfe eines Intensivrührers homogenisiert. Nach dem Erstarren der homogenen, klaren Schmelze wurde das Produkt in einer Kreuzschlagmühle gemahlen. In einer Laborsiebmaschine wurde die Fraktion  $< 0,08$  mm von gröberen Anteilen abgetrennt. Mit Hilfe eines Laborsiebes wurden mit dem Pulver Probebleche beschichtet und in einem Einbrennofen bei Temperaturen zwischen 180 und 200 °C ausgehärtet.

d. Pigmentierter Lack

Nach dem unter Beispiel 1c geschilderten Verfahren wurde unter Zugabe bestimmter Lackhilfsmittel ein mit Titanoxid pigmentierter Lack hergestellt und eingebrannt. Dabei betrug das Pigment/Bindemittel-Verhältnis 0,35 : 1,0. Dabei wurde im Folgenden als Bindemittel nur der Polyester und das eingesetzte Isocyanat betrachtet. Das Blockierungsmittel wurde nicht in die Rechnung mit einbezogen, da es zum grossen Teil verdampft.

Zusammensetzung: 100 g Polyester gemäss 1b  
 66 g verkapptes Isophorondiisocyanat gemäss 1a  
 46,5 g Weisspigment, welches im Handel unter der Bezeichnung Kronos<sup>(R)</sup> RN 56 erhältlich ist und TiO<sub>2</sub>-Pigment der Rutil-type darstellt, das mit Al- und Si-Verbindungen nachbehandelt worden ist  
 2,7 g Verlaufmittel, welches im Handel unter der Bezeichnung Troy Cla<sup>(R)</sup> erhältlich ist und ein Gemisch von Zn-Seifen von Fettsäuren und aromatischen Carbonsäuren darstellt  
 0,27 g Oxidationsstabilisator, der im Handel unter der Bezeichnung Irganox 1076<sup>(R)</sup> erhältlich und ein hochmolekulares, sterisch-gehindertes mehrwertiges Phenol ist.

e. Mechanische und chemische Eigenschaften der Lackfilme

Klarlack 1c:

Einbrennbedingungen	Mechanische Eigenschaften				
	SD	HK	FB	ET	GS
30', 180°C	60 - 80	206	100	11,3	0
30', 200°C	60 - 80	200	100	10,3	0

Die Abkürzungen in dieser und den folgenden Tabellen bedeuten:

SD: Schichtdicke (in  $\mu$ )

HK: Härte nach König (gemäss DIN 53 157)

HB: Härte nach Buchholz (gemäss DIN 53 153)

ET: Tiefung nach Erichsen (gemäss DIN 53 156)

GS: Gitterschnittprüfung (gemäss DIN 53 151)

GL: Messung des Glanzes nach Lange (45 °C)

Pigmentierter Lack ld:

Einbrennbedingungen	Mechanische Eigenschaften					
	SD	HK	HB	ET	GS	GL 45°
30', 200 °C	60 - 80	181	111	7,2	2	69

Chemikalienresistenz: Einwirkung 3d bei Raumtemperatur

Reagenz	Klarlack lc	pig. Lack ld
25 % $H_2SO_4$	unverändert	unverändert
10 % NaOH	unverändert	unverändert
Toluol	leichte reversible Quellung	unverändert
Aceton	unverändert	reversible Quellung
Methanol	leichte reversible Quellung	leicht gequollen

Beispiel 2:a. Isocyanatkomponente

Das in Beispiel 1 beschriebene mit  $\epsilon$ -Caprolactam verkappte Isophorondiisocyanat diente auch in diesem Beispiel als Vernetzer.

b. Polyesterkomponente

Es kam ein Polyester zur Anwendung, der aus Terephthalsäure, Phthalsäure, Trimethylolpropan und aus dem Isomerengemisch des 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethylhexandiol-(1,6) aufgebaut wurde.

Herstellung: 3 Mol (584 g) Terephthalsäure-di-methylester, 2,3 Mol (308 g) Trimethylolpropan und 2,3 Mol (368 g) Trimethylhexandiol wurden innerhalb von 8 Stunden auf ca. 220 °C erhitzt. Als Umesterungskatalysator wurden 0,05 Gew.-% Tetra-isopropyltitanat zugegeben. Während der gesamten Versuchsdauer sorgte ein Stickstoffstrom von 20 - 40 l/h für eine verbesserte Austragung des Methanols bzw. des Wassers aus dem Reaktionsgemisch. Nach Beendigung der Methanol-enspaltung wurde das Reaktionsgemisch auf 160 °C abgekühlt und 1 Mol (148 g) Phthalsäure-anhydrid zugesetzt. Unter langsamer Erhöhung der Temperatur auf 240 °C wurde ca. 1 Mol Wasser abgeschieden. Nach ca. 10 weiteren Stunden war das Polyesterharz fertiggestellt.

Chemische und physikalische Untersuchungen ergaben folgende Daten:

OH-Zahl	:	147	mg KOH/g
Säure-Zahl	:	4,6	mg KOH/g
Erweichungsintervall:		46 - 48	°C
Molgewicht	:	1 620	

c. Klarlack

100 g dieses Polyester, 60,1 g beidseitig mit  $\epsilon$ -Caprolactan verkapptes Isophorondiisocyanat wurden, wie unter 1c beschrieben, nach Zugabe von 1,2 g Verlaufmittel Troy Gla<sup>(R)</sup> (siehe dazu auch unter 1d) und 0,3 g Irganox<sup>(R)</sup> 1076 (siehe dazu auch unter 1d) zu einem Pulverlack verarbeitet. Soll das Pulver nicht sofort verarbeitet, sondern längere Zeit gelagert werden, so empfiehlt sich der Zusatz von 0,05 - 0,5 Gew.-% - vorzugsweise 0,1 Gew.-% - eines Pudermittels, z. B. hochdisperser Kieselsäure. In diesem Fall wird das Pulver erneut mit dem Zusatz vermahlen oder in anderer Weise innig vermischt.

d. Pigmentierte Lacke

Nach den beschriebenen, üblichen Verfahren wurde ein pulverförmiger Lack nach folgender Rezeptur hergestellt:

Rezeptur:	300	g Polyester gemäss 2b
	180	g verkapptes Isophorondiisocyanat gemäss 1a
	136	g Weisspigment, welches im Handel unter der Bezeichnung Kronos <sup>(R)</sup> RNCX erhältlich ist und TiO <sub>2</sub> vom Rutil-Typ darstellt, welches mit ZnO versetzt ist und einer Nachbehandlung mit Al- und Si-Verbindungen sowie organischen Verbindungen unterworfen worden ist
	3,8	g Troy Gla <sup>(R)</sup> (siehe dazu auch unter 1d)
	0,9	g Irganox <sup>(R)</sup> 1076 (siehe dazu auch unter 1d)
ggfs.	0,5	g hochdisperse Kieselsäure, die im Handel unter der Bezeichnung Aerosil <sup>(R)</sup> 200 erhältlich ist.

Der pigmentierte Pulverlack wurde, wie beschrieben, appliziert.

e. Mechanische Eigenschaften der Lackfilme

Klarlack 2c:

Einbrennbedingungen	Mechanische Eigenschaften				
	SD	HK	HB	ET	GS
30', 180 °C	80 - 90	173	83	11,4	0

Pigmentierter Lack 2d:

Einbrennbedingungen	Mechanische Eigenschaften					
	SD	HK	HB	ET	GS	GI 45 °C
30', 180 °C	55	197	111	7,8	0	93
30', 200 °C	50	186	125	9,3	0	91

Beispiel 3:

An diesem Beispiel soll demonstriert werden, dass zur Erreichung guter mechanischer Eigenschaften nicht unbedingt eine 100prozentige Vernetzung des Lackes vorliegen muss.

a. Isocyanatkomponente

Es wurde das im Beispiel 1 beschriebene, mit Caprolactam vernetzte Isophorondiisocyanat eingesetzt.

b. Polyesterkomponente

5,63 Mol (1 090 g) Terephthalsäure-dimethylester wurden mit 4,3 Mol (577 g) Trimethylolpropan und 4,3 Mol (690 g) Trimethylhexandiol-(1,6) unter Zugabe von 1,8 g Tetraiso-propyltitanat bei bis auf 220 °C ansteigender Temperatur umgesetzt. Nachdem keine Methanolabspaltung mehr beobachtet werden konnte, wurde die Schmelze auf 160 °C abgekühlt und 1,85 Mol (359 g) Terephthalsäure-dimethylester zugesetzt. Bei Temperaturen bis maximal 235 °C wurde erneut ca. 8 h umgeestert.

Dieser Polyester besass die folgenden chemischen und physikalischen Daten:

OH-Zahl	:	150
Säure-Zahl	:	1
Erweichungsintervall:		48 - 50 °C

c. Klarlacke:

Es wurden entsprechend den üblichen Herstellungsverfahren Klarlack-Pulver formuliert, bei denen Isocyanat- und Polyesterkomponente in unterschiedlichen Verhältnissen der NCO- zu OH-Gruppen eingesetzt wurden. Es wurden die folgenden Verhältnisse NCO- : OH-Gruppenäquivalente ausgewählt: 0,5 : 1,0; 0,75 : 1,0 und 1,0 : 1,0.

c<sub>1</sub>. Rezeptur für Äquivalentverhältnis 0,5 : 1,0:

100	g Polyester 3b
30	g IPDI, verkappt mit ε-Caprolactam
0,55	g Polyvinylbutyral



c<sub>2</sub>. Rezeptur für Äquivalentverhältnis 0,75 : 1,0

100 g Polyester 3b  
 45 g IPDI, verkappt mit ε-Caprolactam  
 0,60 g Polyvinylbutyral

c<sub>3</sub>. Rezeptur für Äquivalentverhältnis 1,0 : 1,0:

100 g Polyester 3b  
 60 g IPDI, verkappt mit ε-Caprolactam  
 0,65 g Polyvinylbutyral

d. Mechanische Eigenschaften der erhaltenen Lackfilme

Äquivalentverhältnis 0,5 : 1,0 (3c<sub>1</sub>)

Einbrennbedingungen	SD	HK	HB	ET	GS
30', 180 °C	60	205	91	3,1	1

Äquivalentverhältnis 0,75 : 1,0 (3c<sub>2</sub>)

Einbrennbedingungen	SD	HK	HB	ET	GS
30', 180 °C	90	197	91	8,9	0

Äquivalentverhältnis 1,0 : 1,0 (3c<sub>s</sub>)

Einbrennbedingungen	SD	HK	HB	BT	GS
30', 180 °C	90	187	100	9,7	1

Beispiel 4:

Man ist bei der Pulverbeschichtung nicht nur auf verkappte monomere Diisocyanate angewiesen, sondern es lassen sich mit Erfolg auch verkappte Polyisocyanate, beispielsweise vom Typus der Isocyanaturethanaddukte einsetzen.

a. Isocyanatkomponente

a<sub>1</sub>. Herstellung des Trimethylolpropanadduktes des IPDI

Es wurden 3 Mol Isophorondiisocyanat (667 g) mit 1,2 g Di-n-butyl-zinn-dilaurat als Katalysator in einem Rührkolben vorgelegt. 141 g Trimethylolpropan (TMP) wurden bei ca. 50 °C in 434 g Äthylglykolacetat gelöst und in einer beheizten Vorlage bei ca. 50 °C gehalten. (Bei tieferen Temperaturen wird die Löslichkeit überschritten, und es kommt u. U. zur Kristallisation. Das System neigt jedoch stark zur Ausbildung übersättigter Lösungen).

Aus der beheizten Vorlage wurden kontinuierlich pro Stunde ca. 20 % der TMP-Lösung unter Rühren dem Diisocyanat zugegeben. Die TMP-Lösung musste dabei direkt wegen der Kristallisationsgefahr in das stark bewegte Reaktionsgemisch einfließen. Die Temperatur der Reaktionsmischung lag während der gesamten Reaktion zwischen 18 bis 25 °C. Um die freiwerdende Wärme bei der Urethanbildung abzuführen, musste während der gesamten Reaktionszeit gekühlt werden. Nach ca. 5 Stunden waren die Komponenten vollständig im Reaktionsgefäß vereinigt. Nun wurde noch ca. 2 h bei 20 °C zur Vervollständigung der Reaktion nachgerührt.

Die 65 %ige Lösung dieses Adduktes in Äthylglykolacetat besass einen Isocyanatgehalt von 9,35 % NCO.

a<sub>2</sub>. Blockierung des Trimethylolpropanadduktes des IPDI mit  $\epsilon$ -Caprolactam

800 g der Lösung des Trimethylolpropanadduktes des IPDI in Äthylglykolacetat, 202 g  $\epsilon$ -Caprolactam und 448 g Äthylglykolacetat wurden langsam auf 100 °C erwärmt. Nach ca. 2 Stunden wurde die Temperatur auf 120 °C erhöht. Nach einer weiteren Stunde war der Gehalt an freien Isocyanat auf ca. 0,3 % gefallen, so dass die Reaktion abgebrochen werden konnte. Die niedrig-viskose Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das feste, verkappte Isocyanataddukt mit Petroläther ausgefällt, indem 300 g der Lösung mit 1,5 l Petroläther mehrere Stunden in einer 3 l-Kugelmühle vermahlen wurden. Das feine, weisse Pulver konnte durch eine Filtration leicht abgetrennt werden. Der anhaftende Petroläther wurde im Ölpumpenvakuum aus der Substanz entfernt. Das Pulver besass die folgenden chemischen und physikalischen Daten:

Gehalt an freien Isocyanat	:	0,5 % NCO
Gehalt an blockierten Isocyanat:	ca.10	% NCO
Aufspalttemperatur	:	ca.180 °C
Schmelztemperatur	:	112 - 118°C

b. Polyesterkomponente

Als Hydroxylkomponente diente der in Beispiel 2 beschriebene Polyester aus Terephthalsäure, Phthalsäure, Trimethylolpropan und Trimethylhexandiol-(1,6).

c. Klarlack

Es wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise ein Pulverlack hergestellt, wobei wegen des hohen Schmelzpunktes bei Temperaturen zwischen 150 und 160 °C homogenisiert wurde. Die Zusammensetzung des Pulvers ist aus der genannten Rezeptur zu ersehen:

100 g Polyester (vergl. Beispiel 2)  
 103 g verkapptes IPDI-Trimethylolpropan-  
 addukt  
 1,8 g Troy Gla<sup>(R)</sup> (siehe dazu auch unter 1d)  
 0,4 g Irganox<sup>(R)</sup> 1076 (siehe dazu auch unter  
 1d)

d. Mechanische Daten der Lackfilme

Einbrennbedingungen	SD	HK	HB	ET	GS
30', 180 °C	70	188	111	4,1	0
30', 200 °C	70 - 90	173	91	6,2	0

Beispiel 5:

a. Isocyanatkomponente

Das im Beispiel 1 beschriebene mit  $\epsilon$ -Caprolactam verkappte Isophorondiisocyanat diente auch in diesem Beispiel als Vernetzer.

b. Polyesterkomponente

Der Polyester in diesem Beispiel setzt sich aus Terephthalsäure, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Trimethylolpropan und dem 1 : 1 Isomerengemisch des 2,2,4-/2,4,4-Trimethylhexandiol-(1,6) zusammen.

Darstellung:

3 Mol Terephthalsäuredimethylester (583 g), 2 Mol (288 g) 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1 Mol (160 g) Trimethylhexandiol und 1 Mol (134 g) Trimethylolpropan wurden unter Zugabe von 0,05 Gew.-% Tetraisopropyltitanat umgeestert. Die erste Methanolabspaltung trat bei 170 - 180 °C ein. Das Methanol wurde mit einem Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt und im geeigneten Abscheider kondensiert. Im Verlauf von 12 h wurde die Temperatur von 180 °C bis auf 230 °C gesteigert, wobei die Aufheizgeschwindigkeit an der Methanolabspaltung orientiert wurde. In der Schlussphase der Umesterung wurde noch einmal 0,05 Gew.-% Tetraisopropyltitanat zugegeben.

Um Spuren flüchtiger Anteile zu entfernen, wurde der Ansatz bei 200 °C ca. 1 h einem Vakuum von 1 - 2 Torr ausgesetzt.

Der Polyester stellt nach dem Erkalten ein festes Harz dar mit folgenden Kennzahlen:

OH-Zahl	:	155	mg KOH/g
Säure-Zahl	:	<1	mg KOH/g
Schmelzpunkt:		57 - 59 °C	

c. Klarlack

Wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, wurde nach der nachfolgenden Rezeptur ein Klarlack formuliert und ausgehärtet.

Rezeptur:

100 g Polyester 5b  
61,8 g mit Caprolactam verkapptes IPDI gemäss 1a  
0,8 g Polyvinylbutyral  
0,8 g Troy Gla<sup>(R)</sup> (siehe dazu auch unter 1d)  
0,3 g Irganox<sup>(R)</sup> 1076 (siehe dazu auch unter 1d)

d. Mechanische und chemische Eigenschaften der Lackfilme

Einbrennbedingungen	SD	HK	HB	ET	GS
30', 180 °C	70	177	111	9,8	0
30', 200 °C	70	164	100	9,6	0

Die Filme zeichnen sich durch hervorragende Resistenz gegenüber anorganischen Chemikalien und organischen Lösungsmitteln aus.

Beispiel 6:

a. Isocyanatkomponente

Als Isocyanatkomponente wurde das beidseitig mit  $\epsilon$ -Caprolactan blockierte Isocyanato-urethan-addukt aus 1 Mol Trimethylhexandiol-(1,6) und 2 Mol Isophorondiisocyanat eingesetzt, welches wie folgt hergestellt wurde:

12 Mol (2 664 g) Isophorondiisocyanat und 6 Mol Trimethylhexandiol-(1,6) wurden in einem geeigneten Rührkolben gemischt und langsam auf ca. 70 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur setzte unter erheblicher Wärmetönung die Addition des Isocyanates an das Diol ein. Das Reaktionsgefäß wurde während der Addition im Eisbad gekühlt, so dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nur auf ca. 100 °C anstieg. Anschliessend wurde noch 2 h bei 100 °C zur Vervollständigung der Reaktion nachgeheizt. Der NCO-Gehalt betrug dann 14,0 % (theoretisch 13,9 %).

Nun wurde auf 80 °C abgekühlt und die dem Gehalt an Isocyanat stöchiometrische Menge  $\epsilon$ -Caprolactam zugegeben. Durch die ebenfalls exotherme Reaktion stieg die Temperatur auf 105 °C an. Die hochviskose Schmelze wurde nach 5 h bei 100 °C nachbehandelt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der nahezu farblose Feststoff hatte einen Erweichungspunkt von ca. 85 °C und einen NCO-Gehalt von 0,29 %.

b. Polyesterkomponente

Der in diesem Beispiel benutzte Polyester bestand aus Terephthalsäure, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) und aus Trimethylolpropan und wurde wie folgt hergestellt:

9 Mol (1 746 g) Terephthalsäuredimethylester, 3 Mol (432 g) 1,4-Dimethylolcyclohexan, 4,5 Mol (468 g) 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) und 3,5 Mol (469 g) Trimethylolpropan wurden unter Zugabe von 1,5 g Tetraisopropyltitanat innerhalb von



10 h auf 225 °C erhitzt. Zur Auskondensierung wurde noch 5 h bei ca. 235 °C umgeestert. Abschliessend wurden noch flüchtige Anteile bei 200 °C im Ölpumpenvakuum weitgehend entfernt.

Der feste Polyester besass folgende chemische und physikalische Daten:

OH-Zahl : 124 mg KOH/g  
 Säure-Zahl : <1 mg KOH/g  
 Erweichungsintervall: 81 - 85 °C

c. Pigmentierter Lack

Nach dem beschriebenen, üblichen Verfahren wurde ein pulverförmiger Lack nach folgender Rezeptur hergestellt:

Rezeptur: 400 g Polyester gemäss 6b  
 366 g verkapptes Isocyanatourethanaddukt gemäss 6a  
 133 g Weisspigment, Kronos RNCX<sup>(R)</sup> (siehe dazu auch unter 2d)  
 4,0 g Irganox<sup>(R)</sup> 1076 (siehe dazu auch unter 1d)  
 16,0 g Kunstharz AP<sup>(R)</sup>, (Keton-, Aldehydkunstharz)  
 2,0 g Siliconharz P05 als Verlaufmittel

d. Mechanische und chemische Eigenschaften der Lackfilme

Einbrennbedingungen	Mechanische Eigenschaften					
	SD	HK	HB	ET	GI	GS
30', 160 °C	80	185	100	10,1	100	0
30', 200 °C	70	178	100	10,1	98	0

2105777

- 25 -

Chemikalienresistenz: Einwirkung 7d bei Raumtemperatur

Reagenz	30' bei 180 °C gehärtet	30' bei 200 °C gehärtet
25 gew.-%ig $H_2SO_4$	unverändert	unverändert
10 gew.-%ig NaOH	unverändert	unverändert
Toluol	unverändert	unverändert
Aceton	unverändert	unverändert
Methanol	geringfügig ange- quollen	geringfügig ange- quollen

- 26 -

209835/0951

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Pulverförmige Ueberzugsmasse zur Pulverbeschichtung mit einer Korngrösse von  $< 0,25$  mm, vorzugsweise 0,02 - 0,06 mm, bestehend aus mit  $\epsilon$ -Caprolactam blockierten, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanaten und aus unterhalb 40 °C festen und bei 150 - 180 °C gutverlaufenden und niedrigviskose schmelzenbildenden, hydroxylgruppenhaltigen Polyestern auf der Basis von überwiegend aromatischen Polycarbonsäuren, Lackzusatzmitteln, Farbstoffen und/oder Pigmenten.
2. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanüberzügen, dadurch gekennzeichnet, dass man die pulverförmigen Massen gemäss Anspruch 1 in bekannter Weise auf die zu überziehenden gereinigten Formkörper aufbringt und anschliessend oberhalb der Aufspalttemperatur der blockierten Polyisocyanate, jedoch unter 280 °C, aushärtet.

d. kn-ra

)  
-----  
)

209835/0951